

DIELECTRIC PASTE AND METHOD OF MANUFACTURING CERAMIC CIRCUIT BOARD BY USING IT

Publication number: JP2001243837

Publication date: 2001-09-07

Inventor: YAMAMOTO SENTARO; NAKAZAWA HIDEJI; IMOTO AKIRA

Applicant: KYOCERA CORP

Classification:

- international: *H05K1/16; H01B3/00; H01G2/06; H01G4/12; H05K3/46; H05K1/16; H01B3/00; H01G2/00; H01G4/12; H05K3/46; (IPC1-7): H01B3/00; H01G2/06; H01G4/12; H05K1/16; H05K3/46*

- European:

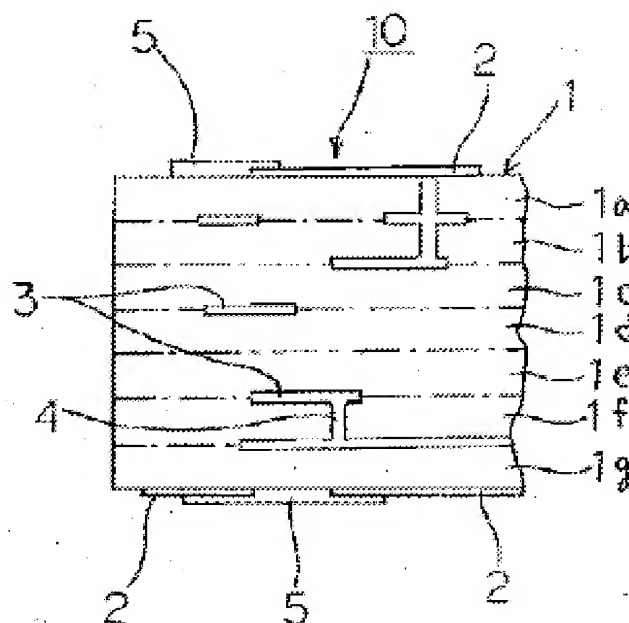
Application number: JP20000054846 20000229

Priority number(s): JP20000054846 20000229

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2001243837

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a dielectric paste that enables to achieve highly reliable insulation layers without defects such as cracks or the like due to deformation or volume contraction at the time of degreasing and after burning by means of optimizing the composition and amount of the binder in an organic vehicle, and provide a method of manufacturing a ceramic circuit board by using it. **SOLUTION:** The dielectric paste is composed of ceramic powder, organic vehicle containing an organic binder, and surfactant, wherein the organic binder has isobutyl methacrylate as the main component, and a proportion of 10 to 30 parts by weight to the ceramic powder of 100 parts by weight.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

【添付書類】

刊行物 1



(10) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-243837

(P2001-243837A)

(43) 公開日 平成13年9月7日(2001.9.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 4 E 3 5 1
H 0 1 G 2/06		H 0 1 G 4/12	3 5 8 5 E 0 0 1
	3 5 8	H 0 5 K 1/16	B 5 E 3 4 6
H 0 5 K 1/16			S 5 G 3 0 3
3/48			H

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-54846(P2000-54846)

(22) 出願日 平成12年2月29日(2000.2.29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町 6 番地

(72) 発明者 山元 泉太郎

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 中野 秀司

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 井本 晃

鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株式会社総合研究所内

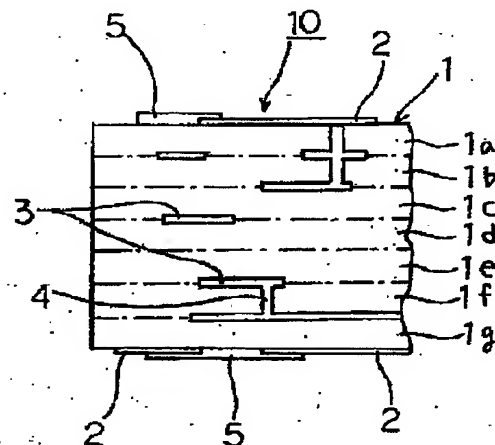
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体ペースト及びこれを用いたセラミック回路基板の製法

(57) 【要約】

【課題】 脱脂時に積層成形体が体積収縮や変形した場合でも、有機ビヒクル中のバインダー組成、配合量の適正化により脱脂時及び焼成後も絶縁膜にクラック等の欠陥のない信頼性の高い絶縁膜を得ることができる誘電体ペースト及びセラミック回路基板の製法を提供する。

【解決手段】 セラミック粉末と、有機バインダーを含有する有機ビヒクルと、界面活性剤とを含有する誘電体ペーストであって、有機バインダーがイソブチルメタクリレートを主成分とするとともに、有機バインダーを、セラミック粉末100重量部に対して10～30重量部含有するものである。



(2)

特開2001-243837

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】セラミック粉末と、有機バインダを含有する有機ビヒクルと、界面活性剤とを含有する誘電体ペーストであって、前記有機バインダがインプテルメタクリレートを主成分とするとともに、前記有機バインダを、セラミック粉末100重量部に対して10～30重量部含有することを特徴とする誘電体ペースト。

【請求項2】セラミック粉末が、金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすることを特徴とする請求項1記載の誘電体ペースト。

【請求項3】界面活性剤として第1界面活性剤および第2界面活性剤を含有するとともに、前記第1界面活性剤がリン酸エステル系の界面活性剤であり、前記第2界面活性剤がエーテル系の非イオン界面活性剤であることを特徴とする請求項1または2記載の誘電体ペースト。

【請求項4】セラミック粉末100重量部に対して、第1界面活性剤を2～7重量部、第2界面活性剤を3～9重量部含有することを特徴とする請求項1乃至3のうちいずれかに記載の誘電体ペースト。

【請求項5】感光性樹脂およびセラミック粉末を含有する絶縁層形成体を複数積層してなる積層成形体と、該積層成形体の表面および/または前記積層成形体表面に形成された表面導体上に、請求項1乃至4のうちいずれかに記載の誘電体ペーストを塗布して形成された絶縁塗布膜とを具備した回路基板成形体を、焼成することを特徴とするセラミック回路基板の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体ペースト及びこれを用いたセラミック回路基板の製法に関し、特に、コンデンサ、インダクタ等の機能素子を内蔵したセラミック回路基板表面、またはその表面に形成された表面導体の少なくとも一部を絶縁膜で被覆するために用いられる誘電体ペースト、およびセラミック回路基板の製法に関するものである。

【0002】

【従来技術】携帯通信機用の電子部品には、小型化、高性能化のために低温焼成可能なセラミックやガラスセラミックを基板材料に、配線導体に導体抵抗の低いAg、Au、Cuなどを用いたセラミック回路基板が多く用いられている。

【0003】近年では、更なる電子部品の小型化の要求に対し、コンデンサ、インダクタ等の機能素子を基板内に内蔵し、多数の部品をモジュール化することで小型化が検討されている。

【0004】この市場要求に対し、機能素子を内蔵するためのセラミック回路基板の製造方法として、フォトリソ工法を用いた製法が検討されている。

【0005】フォトリソ工法を用いて多層化する製法

2

は、例えば、特開平7-15143号公報に開示されるように、少なくとも光硬化可能なモノマー、有機溶剤、セラミック材料を含有するスリップを支持板上に塗布、乾燥して絶縁層形成体を形成する工程と、前記絶縁層形成体に露光、現像によりビアホール導体を形成するための貫通孔を形成する工程と、前記貫通孔に導電性ペーストを充填すると共に、前記絶縁層形成体の表面に導体配線パターンを印刷し、内部配線を形成する工程と、各工程を順次繰り返すビルドアップ工法によって多層化する製法である。

【0006】そのフォトリソ工法によって製造されたセラミック回路基板の電氣的絶縁性を保持し、半田によるショート防止やマイグレーションを防止するため、焼成前の積層成形体の表面に形成された表面導体を絶縁膜により被覆する必要がある、その絶縁膜は、表面導体が形成された積層成形体上にスクリーン印刷によって形成され、その後積層成形体、導体及び絶縁膜は同時に脱脂、焼成されてセラミック多層基板になる。

【0007】誘電体ペーストとしては、特開平10-12403号公報に開示されるようなものが知られている。この公報に開示された誘電体ペーストは、有機ビヒクル中に、エチルヘキサシランジオール、トリメチルペンタジオール、ブチルエチルプロパンジオール等の多価アルコールを0.01～5重量%含有することにより、誘電体ペーストのチクソトロピー性が高く、レベリング性が良く、印刷塗布後の絶縁塗布膜にメッシュ痕跡による凹凸が残らないという特徴を有している。

【0008】この誘電体ペーストには、エチルセルロースからなる有機バインダは、ビヒクル中4重量%であった。このように従来の誘電体ペーストは、膜としての強度を保持させる有機バインダが必須であるものの、その量は上記したように少ないのが通常であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した光硬化性樹脂を含有するスラリーを用いて形成された積層成形体に、上記公報の誘電体ペーストを塗布して形成し脱脂すると、脱バインダー量が少ないことに起因して塗布膜としての強度および可撓性が低く、このため、表面導体上の絶縁塗布膜にクラックが生じ、焼成後もそのクラックが埋まらず、絶縁膜の目的である電氣的絶縁性が保持できないという問題があった。

【0010】これは、積層成形体中の未重合の光硬化性樹脂が脱脂時に熱重合反応を起こし、その際に積層成形体が体積収縮するが、脱脂時の絶縁塗布膜の膜強度および可撓性が低いため、積層成形体の体積収縮に絶縁塗布膜が追従できないためであった。

【0011】これに対して、有機バインダ量を増加して膜強度を向上することも考えられるが、従来、誘電体ペーストとして用いられていたエチルセルロースは熱分解性が悪いため配合量を増加させると脱バインダ処理にお

(3)

特開2001-243837

3

いても除去することができず、焼結体中にポイドが発生しやすい。このため、結晶、エチルセルロースを増加することができず、絶縁塗布膜の膜強度、可塑性向上は困難であった。

【0012】また、近年、電子部品の小型化、実装の高密度化に伴い、配線導体等の表面導体の微細化、表面導体同士の間隔の狭小化が進んでいる。このように、表面導体の幅や間隔が狭小になるにつれて、それを被覆するための絶縁膜にも厳しい寸法精度が要求される。絶縁膜の寸法精度を良くするためには、それを形成するための誘電体ペーストの印刷性を改善することが必要不可欠である。

【0013】従来、スクリーン印刷において、絶縁塗布膜の表面状態（レベリング性）を良くするために、誘電体ペースト中の溶剤量を多くし、固形分比率を下げ、誘電体ペーストの粘度を低くして、誘電体ペーストに流動性を持たせる方法が一般的に行われてきた。

【0014】しかしながら、このような方法では、誘電体ペーストの粘度が低いため、誘電体ペースト塗布時に横に広がり、表面導体を被覆するための十分な絶縁膜厚が得られず、表面導体が剥き出しになったり、表面導体間が絶縁不良となったり、さらには焼成後に絶縁膜にクラックが発生するという問題があった。

【0015】また、スクリーンメッシュの交差部分には誘電体ペーストが回り込みにくいため、表面導体を被覆する絶縁膜にクラックやピンホール等の欠陥が生じ、表面導体間の絶縁信頼性が得られないという問題があった。また、微細表面導体間の凹部には誘電体ペーストが入り込みにくく、塗布不良となり、表面導体間の絶縁性が低下するという問題があった。そして、これらの問題は、誘電体ペーストにおいて、有機ビヒクルに対する誘電体粉末の分散性、被印刷物に対する誘電体ペーストの濡れ性に起因するものであった。

【0016】このような有機ビヒクルに対する粉末の分散性、被印刷物に対する誘電体ペーストの濡れ性を改善したものとして、上記特開平10-12403号公報に開示された厚膜用誘電体ペースト組成物が知られているが、この公報に開示された厚膜用誘電体ペースト組成物では、セラミック粉末に、例えば、 $MgTiO_3$ 系や、 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 系誘電体粉末等を用いた場合、粉末中のMgおよびCa等のアルカリ土類金属がイオン化し、これらのイオンが介在してバインダーの凝集が起こり、誘電体ペーストが増粘化し、印刷が困難になるという問題があった。

【0017】また、誘電体ペーストの増粘化を抑制するために溶剤等を添加することが考えられるが、上記したように、固形分比率の低下を生じ、これにより、絶縁膜の信頼性を損なうという問題があった。

【0018】さらに、誘電体ペーストの増粘化を抑制するために、分散剤等を添加した場合、この分散剤と多価

4

アルコールが反応して、界面活性効果を相殺するという問題があった。

【0019】本発明は、脱脂時に積層成形体が体積収縮や変形した場合でも、有機ビヒクル中のバインダー組成、配合量の適正化により脱脂時及び焼成後も絶縁膜にクラック等の欠陥のない信頼性の高い絶縁膜を得ることができる誘電体ペースト及びセラミック回路基板の製法を提供することを目的とし、さらには、アルカリ土類金属およびTlを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなるセラミック粉末を、誘電体ペースト中に含有する場合であっても、2種の界面活性剤を誘電体ペースト中に含有せしめることにより、イオン化したアルカリ土類金属とバインダーの反応を抑制して、有機ビヒクルに対するセラミック粉末の分散性を向上し、被印刷物に対する誘電体ペーストの濡れ性を向上することにより、

（特）粘度が高く、チクソトロピー性が大きい誘電体ペーストを提供でき、信頼性の高い絶縁膜を得ることができる誘電体ペーストおよびセラミック回路基板の製法を提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の誘電体ペーストは、セラミック粉末と、有機バインダーを含有する有機ビヒクルと、界面活性剤とを含有する誘電体ペーストであって、前記有機バインダーがイソブチルメタクリレートを主成分とするとともに、前記有機バインダーを、セラミック粉末100重量部に対して10〜30重量部含有するものである。

【0021】このように、有機バインダーが熱分解性に優れたイソブチルメタクリレートを主成分とするとともに、前記有機バインダーを、セラミック粉末100重量部に対して10〜30重量部含有することにより、有機バインダー成分の適正化、配合量の最適化を図ることにより絶縁塗布膜の強度を向上でき、絶縁塗布膜が形成される積層成形体の体積収縮による応力に耐えることが可能になる。それにより、脱脂時の絶縁膜のクラック、焼成後のクラックが無くなり、電気的絶縁性の信頼性を向上できる。

【0022】また、セラミック粉末が、金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTlを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とすることが望ましい。

【0023】そして、界面活性剤として第1界面活性剤および第2界面活性剤を含有するとともに、第1界面活性剤がリン酸エステル系の界面活性剤、第2界面活性剤がエーテル系の非イオン界面活性剤であることにより、誘電体ペースト中に、金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTlを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とする誘電体粉末を含有する場合であっても、第1界面活性剤により、セラミック粉末を有機ビヒクル中に十分に分散でき、しかも第2界面活性剤によ

(4)

特開2001-243837

5

り、基板や表面導体等の被印刷物との濡れ性を向上することができる。

【0024】これにより、有機バインダの凝集を防止でき、印刷を容易に行うことができるとともに、例えば、基板表面に形成された表面導体を被覆するように、誘電体ペーストを塗布する場合に、誘電体ペーストの粘度を高くすることにより、塗布面積を最小限に抑制できるとともに、誘電体ペーストの粘度を高くしても、セラミック粉末を有機ビヒクル中に良好に分散できるため、誘電体ペーストの増粘化を抑制でき、さらに第2界面活性剤により、基板や表面導体等の被印刷物との濡れ性を向上できるため、クラック、ピンホール等の欠陥のない絶縁膜を得ることができる。

【0025】また、第1界面活性剤がリン酸エステル系の界面活性剤であり、第2界面活性剤がエーテル系の非イオン界面活性剤であることが望ましい。このような構成を採用することにより、セラミック粉末を有機ビヒクル中に良好に分散でき、被印刷物との濡れ性を向上して、クラックやピンホール等の欠陥や、表面導体間の凹部への塗布不良を無くすることができる。

【0026】さらに、第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値を8〜17とし、第2界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値を7〜11とすることが望ましい。このような構成を採用することにより、界面活性剤の添加量を少なくすることができ、ペースト粘度の低下を防止できる。

【0027】また、セラミック粉末100重量部に対して、第1界面活性剤を2〜7重量部、第2界面活性剤を3〜9重量部含有することが望ましい。このような構成を採用することにより、界面活性の効果が得られ、かつペースト粘度の低下を防止できる。

【0028】本発明のセラミック回路基板の製法は、感光性樹脂およびセラミック粉末を含有する絶縁層成形体を複数積層してなる積層成形体と、該積層成形体の表面および/または前記積層成形体表面に形成された表面導体上に、上記した誘電体ペーストを塗布して形成された絶縁塗布膜とを具備した回路基板成形体を、焼成する方法である。

【0029】感光性樹脂を含有する積層成形体では、露光によっても重合しない感光性樹脂が残存しており、脱脂時に熱重合し、大きく体積が収縮するが、上記した誘電体ペーストを用いることにより、絶縁塗布膜の強度や可撓性が向上するため、積層成形体と絶縁塗布膜を同時に脱脂、焼成した場合でも、積層成形体の収縮に絶縁塗布膜が追従でき、絶縁膜におけるクラック、ピンホール等の欠陥の発生を防止でき、信頼性の高い絶縁膜を有するセラミック回路基板を得ることができる。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明の誘電体ペーストは、セラミック粉末と、有機バインダを含有する有機ビヒクル

6

と、界面活性剤とを含有する誘電体ペーストであって、有機バインダがイソブチルメタクリレートを主成分とするとともに、有機バインダを、セラミック粉末100重量部に対して10〜30重量部含有するものである。

【0031】セラミック粉末は、金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とするものが望ましい。尚、本発明では、セラミック粉末とは、ガラスセラミックスも含む概念である。

【0032】金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とするセラミック粉末としては、 $MgTiO_3$ 系、 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 系、 $SrTiO_3$ 系、 $BaTiO_3$ 系等の誘電体粉末があるが、そのうち $MgTiO_3$ 系、 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 系が望ましい。

【0033】セラミック粉末としては、特に、 $MgTiO_3$ 粉末78〜100重量%と、 $CaTiO_3$ 粉末0〜22重量%とからなる主成分100重量部に対して、 B_2O_3 粉末3〜20重量部と、アルカリ金属炭酸塩粉末(Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3)を合計で1〜10重量部と、 SiO_2 粉末0.01〜5重量部と、さらにアルカリ土類金属酸化物粉末(MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO)を合計で0.1〜5重量部とを含むことが望ましい。

【0034】有機ビヒクルは、有機溶剤および有機バインダを含むものであるが、有機溶剤としては、 α -テルピネオールと2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレートが望ましい。

【0035】そして、本発明の誘電体ペーストは、有機ビヒクル中の有機バインダとしてイソブチルメタクリレートを含むことが特徴である。有機バインダとしてイソブチルメタクリレートを用いる理由は、熱分解性に優れるため、多量に添加して膜強度および可撓性を向上できるとともに、多量に用いても短時間で脱脂が可能だからである。

【0036】有機バインダとしてイソブチルメタクリレートのみを用いることもできるが、その他に、エチルセルロース、ノイゲン等を含有していても良い。しかしながら、イソブチルメタクリレートよりも熱分解性の悪い他のバインダ成分が多くなると、熱分解性が悪化し、焼成後に絶縁膜にポイドやクラック等の欠陥になる。このため、バインダ中のイソブチルメタクリレートの量は、全量中80重量%以上であることが望ましい。

【0037】本発明では、イソブチルメタクリレートを主成分とする有機バインダは、セラミック粉末100重量部に対して10〜30重量部含有することが重要である。有機バインダが、セラミック粉末100重量部に対して10重量部よりも少ない場合には、脱脂時の絶縁塗布膜の膜強度が未だ低い。光硬化性樹脂(感光性樹脂)を含む積層成形体の体積収縮に対して絶縁塗布膜が

(5)

特開2001-243837

7

追従できず、脱脂時に絶縁塗布膜にクラックが生じるからである。一方、30重量部よりも多い場合には、印刷性が低下したり、焼結性が悪くなり、焼成後の絶縁膜にポイドが残る、絶縁性劣化の原因になるからである。

【0038】インプテルメタクリレートを主成分とする有機バインダは、脱脂時に絶縁塗布膜にクラックを発生させずに焼結でき、絶縁膜の特性劣化を防止するという点から、セラミック粉末100重量部に対して20~30重量部含有することが望ましい。

【0039】界面活性剤として第1界面活性剤および第2界面活性剤を含有するとともに、第1界面活性剤がリン酸エステル系の界面活性剤であり、第2界面活性剤がエーテル系の非イオン界面活性剤であることが望ましい。

【0040】これは、セラミック粉末を有機ビヒクルに分散させる第1界面活性剤（分散剤）と、この第1界面活性剤とは異なる種類からなり、被印刷物との濡れ性を向上する第2界面活性剤の2種の界面活性剤を用いたのは、界面活性の対象となる2つの物質（例えば、固体と液体）の組み合わせが異なれば、それらに対応する最適な界面活性剤が異なるからである。

【0041】そして、セラミック粉末を有機ビヒクルに分散させる第1界面活性剤としては、リン酸エステル系、カルボン酸系等があるが、そのうちでもリン酸エステル系の界面活性剤が望ましい。これは、 $MgTiO_3$ 系や、 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 系のセラミック粉末等を用いた場合、粉末中のMgおよびCa等のアルカリ土類金属がイオン化し、これらのイオンが介在してバインダーの凝集が生じ、誘電体ペーストが増粘化する傾向があるが、この現象に対して、酸系の界面活性剤、とりわけリン酸エステル系の界面活性剤を少量添加することにより、有機ビヒクル中にセラミック粉末を有効に分散できるからである。

【0042】また、基板や表面導体等の被印刷物との濡れ性を向上する第2界面活性剤としては、エーテル系の非イオン界面活性剤、フッ素系界面活性剤等があるが、そのうちでもエーテル系の非イオン界面活性剤が望ましい。これは、非イオン性の界面活性剤は、もう1つの界面活性剤であるリン酸エステル系の界面活性剤に対して、界面活性効果を相殺しないものであり、とりわけエーテル系の非イオン界面活性剤は少量で界面活性の効果を発揮するからである。

【0043】本発明の誘電体ペーストでは、第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値が8~17であり、第2界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値が7~11であることが望ましい。このような範囲に設定することにより、誘電体ペーストの粘度の低下を有効に防止して、ピンホール、クラック等の発生を防止できるとともに、セラミック粉末の凝集を有効に防止できるからである。

8

【0044】第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値を8~17としたのは、第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値が8未満になると、親水基の比率が小さくなり過ぎるため、セラミック粉末を有機ビヒクルに分散させるための第1界面活性剤の量が多くなる傾向にあり、誘電体ペーストの粘度が低下して、ピンホール、クラック等の欠陥が生じ易くなるからである。

【0045】また、第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値が17を超えると親水基の比率が小さくなり過ぎるため、有機ビヒクル中の有機バインダとの結びつきが弱くなり、セラミック粉末が凝集する傾向にある。第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値は、ピンホール、クラック等の欠陥を抑制し、セラミック粉末を有効に分散するという点から、9~16が好ましい。

【0046】また、本発明の誘電体ペーストでは、第2界面活性剤のH. L. B. 値を7~11とすることが望ましい。これは、絶縁膜のピンホールやクラック等の欠陥を抑制し、かつパターンングのデレ広がりや抑制できるからである。

【0047】一方、第2界面活性剤のH. L. B. 値が7未満になると、親水基の比率が小さくなり、被印刷物に対する誘電体ペーストの濡れ性が悪くなり、ピンホールや凹部の塗布不良等の欠陥が生じやすくなり、11を超えると濡れ性が良くなり過ぎ、パターン精度が悪化し易いからである。とりわけ、印刷性の観点から、第2界面活性剤のH. L. B. 値は8~10であることが望ましい。

【0048】また、本発明の誘電体ペーストでは、セラミック粉末100重量部に対して、第1界面活性剤を2~7重量部、第2界面活性剤を3~9重量部添加含有することが望ましい。これは、界面活性の効果が得られ、かつ、ペースト粘度の低下を防止できるからである。

【0049】第1界面活性剤を、セラミック粉末100重量部に対して2~7重量部含有することが望ましいが、これは、2重量部よりも少ない場合には有機ビヒクルに対するセラミック粉末の分散が悪化し、粉末が凝集し、ペースト状態が得られにくくなるからである。一方、7重量部を超えると、第1界面活性剤が過剰となり、誘電体ペーストの粘度が下がり、印刷精度が悪くなる。とりわけ、誘電体ペーストの性状と印刷性の観点から、第1界面活性剤を、セラミック粉末100重量部に対して3~6重量部含有することが望ましい。

【0050】また、第2界面活性剤を、セラミック粉末100重量部に対して3~9重量部添加含有したのは、3重量部未満になると、被印刷物に対する誘電体ペーストの濡れ性が悪くなり易く、ピンホール、クラック等の欠陥や凹部への塗布不良が生じる易くなるからであり、9重量部を超えると濡れ性が良くなり過ぎ、印刷精度が

(6)

特開2001-243837

9

悪化する傾向にあるからである。とりわけ、第2界面活性剤は、セラミック粉末100重量部に対して、印刷性の観点から4〜8重量部含有することが望ましい。

- 【0051】本発明の誘電体ペーストの製造方法は、例えば、 $MgTiO_3-CaTiO_3$ 系のセラミック粉末に、有機バインダと有機溶剤を添加し、さらに、2種類の異なる界面活性剤を添加して、撹拌した後、セラミック粉末及び有機バインダの凝集体がなくなるまで3ボールミルで混合し、ペースト化されるものである。

【0052】本発明のセラミック回路基板の製法は、感光性樹脂およびセラミック粉末を含有する絶縁層成形体を複数積層してなる積層成形体と、該積層成形体の表面および/または積層成形体表面に形成された表面導体上に、上記した誘電体ペーストを塗布して形成された絶縁塗布膜とを具備した回路基板成形体を、焼成する方法である。

【0053】本発明のセラミック回路基板の製法は、具体的には、以下のような工程を有するものである。

(a) セラミックまたはガラスセラミックからなる絶縁層材料、光硬化性樹脂および有機バインダを含有するスリッ材を作製する工程と、(b) 該スリッ材を薄層化し乾燥して絶縁層成形体を形成する工程と、(c) 該絶縁層成形体に露光処理を施し、硬化させる工程と、

(d) 該硬化された絶縁層成形体の表面に、前記

(b)、前記(c)の工程を繰り返して積層成形体を形成する工程と、(e) 該積層成形体の表面に導体ペーストを塗布して、表面導体膜を形成する工程と、(f) 前記積層成形体表面および/または積層成形体表面の表面導体膜上に、上記した本発明の誘電体ペーストを塗布する工程と、(g) これを焼成する工程を具備する。

【0054】この製法において、所望により、絶縁層成形体に露光処理を施し、貫通孔を形成し、この貫通孔内にビアホール導体を形成するため導体ペーストを充填する工程や、内部配線を形成するため、絶縁層成形体に導体ペーストを塗布する工程が追加される。

【0055】図1に本発明の製法により作製されたセラミック回路基板を示す。図1において、符号10はセラミック回路基板であり、このセラミック回路基板10は、基板(積層体)1と、基板1の表面に形成された表面導体2、基板1の内部に形成された内部配線3、ビアホール導体4、及び表面導体2の一部を被覆する絶縁膜5から構成されている。基板1は、例えば、7層の絶縁体層1a〜1gからなり、その層1a〜1g間には内部配線3が形成されている。また絶縁体層1a〜1gにはその厚み方向に内部配線3間を接続するため、また内部配線3と表面導体2とを接続するためのビアホール導体4が形成されている。

【0056】以上のような誘電体ペーストでは、絶縁層成形体が少なくとも感光性樹脂を含み、脱脂時に体積収縮及び変形する場合でも、誘電体ペースト中に、主にイ

10

ソプチルメタクリレートを含有する有機バインダを、セラミック粉末100重量部に対して10〜30重量部含有するため、誘電体ペーストにより形成される絶縁塗布膜の強度および可撓性を向上し、脱脂時のクラックを防止できる。

【0057】また、金属元素として少なくともアルカリ土類金属およびTiを含有するペロブスカイト型複合酸化物を主成分とするセラミック粉末を含有する場合であっても、第1界面活性剤により、セラミック粉末を有機ピヒクル中に十分に分散でき、しかも第2界面活性剤により、基板や表面導体等の被印刷物との濡れ性を向上することができる。

【0058】これにより、脱脂時のクラックを防止でき、更に、セラミック粉末同士の凝集や、有機バインダ同士の凝集を防止でき、印刷を容易に行うことができるとともに、基板との濡れ性が向上し、クラック、ピンホール等の欠陥のない絶縁膜を得ることができる。

【0059】尚、本発明の誘電体ペーストでは、界面活性剤の種類は2種以上であれば良く、効果を相殺しない範囲で複数種の界面活性剤を含有しても良い。

【0060】また、本発明の製法により得られたセラミック回路基板は、基板1表面の表面導体2の一部または全部を絶縁膜5が被覆していれば良く、セラミック回路基板は、内部配線、内部導体、内部電極を有する積層体であっても良く、また、内部に内部配線、内部導体、内部電極が形成されていなくても良い。

【0061】表面導体や内部配線等の導体としては、Agおよび/またはCuを主成分とするもの、例えば、Ag、Cu、あるいはAg、Cuに対して、ガラス成分、セラミック成分、Pt、Pd等の金属を添加したものも含まれる。

【0062】

【実施例】原料として純度99%以上の、 $MgTiO_3$ 粉末95重量%と $CaTiO_3$ 粉末5重量%からなる主成分粉末と、この主成分粉末100重量部に対して、 B_2O_3 粉末12重量部と、 Li_2CO_3 粉末6重量部と、 SiO_2 粉末1重量部と、さらに MgO 粉末2重量部からなる混合粉末を秤量し、純水を媒体とし、ZrO₂ボールを用いたボールミルにて20時間湿式混合した。

【0063】次に、この混合物を乾燥(脱水)し、800℃で1時間仮焼した。この仮焼物を、粉碎粒径が1.0μm以下になるように粉碎し、セラミック粉末を作製する。得られたセラミック粉末100重量部に対して、有機バインダ(イソプチルメタクリレート)を91重量%、エチルセルロースを9重量%を表1に示す量だけ添加するとともに、有機溶剤として2, 2, 4-トリメチル-3, 3-ペンタジオールモノイソブチレート(16重量部と、 α -ターピネオールを16重量部、さらに、顔料(Co_3O_4)1重量部を添加し、さらに、リン酸エステルからなる第1界面活性剤とエーテルからなる

(7)

特開2001-243837

11

第2界面活性剤を、表1に示す割合となるように添加し、セラミック粉末および有機バインダーの凝集体がなくなるまで3本ロールミルで混合し、ペースト化し、絶縁膜用の誘電体ペーストを作製した。

【0064】次に、誘電体ペーストと同じセラミック粉末を用い、これに、光硬化性樹脂（光硬化可能なモノマー）として、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートと、有機バインダーとして、アルキルメタクリレートと、有機溶剤としてエチルカルビトールアセテートと、可塑剤とを、混合し、ボールミルで約4

8時間混練してスラリーを作製した。

【0065】このスラリーをドクターブレード法により支持板上に塗布し乾燥し、露光、硬化し、絶縁層成形体を形成し、この絶縁層成形体上に、上記スラリーの塗布、乾燥、露光を繰り返して積層成形体を作製した。

【0066】この後、積層成形体上に、ライン幅が75μm、スペース間隔が75μmとなる一対の表面導体をAgからなる導電性ペーストを用いて形成し、積層成形体および表面導体を上記した誘電体ペーストで被覆し、回路基板成形体を作製した。その後、大気中400℃で脱バインダー処理（脱脂）し、さらに910℃で焼成し、セラミック回路基板を作製した。

【0067】第1界面活性剤および第2界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値について、H. L. B. 値=7+11.7×log(Mw/Mo)により求めた

12

(Mw:親水基の分子量、Mo:親油基の分子量)とて、第1界面活性剤の親水親油バランスH. L. B. 値は9.4、第2界面活性剤は9.0であった。

【0068】絶縁塗布膜の印刷時におけるピンホールの有無および脱脂後の絶縁塗布膜におけるクラックの有無について金属顕微鏡（倍率100倍）で観察し、その結果を表1に記載した。

【0069】また、焼成後の基板において、絶縁膜を金属顕微鏡（倍率100倍）で観察して、ポイドやクラックの有無を観察し、基板を断面で破断し、導体パターン上の絶縁膜の厚みを測定し、その結果を表1に記載した。さらに、表面導体間の凹部への印刷不良の有無を観察したところ、すべて良好であった。また、絶縁膜のパターン広がりや側微計を用いて測定したところ、パターン設計値に対して+10μm以下であり、すべて良好であった。

【0070】また、比較例として、有機バインダーとしてエチルセルロースをセラミック粉末100重量部に対して10重量部含有するものを用いた以外は、上記と同様にしてセラミック回路基板を作製し、試料No. 15に記載した。これについても、上記と同様の評価を行った。

【0071】

【表1】

試料 No.	含有量 重量部			成形体欠陥		焼結体 欠陥	絶縁膜 厚み μm
	バインダー 割合	第1界面 活性剤	第2界面 活性剤	印刷時の ピンホール	脱脂時の クラック	ポイド、クラック の有無	
*1	9.0	4.5	6.5	無	有り	有り	22
2	10.0	4.5	6.5	無	無	無	24
*3	32.0	4.5	6.5	有り	無	有り	23
4	30.0	4.5	6.5	無	無	無	25
5	27.0	4.5	6.5	無	無	無	22
6	25.0	2.0	6.5	無	無	無	20
7	25.0	3.0	6.5	無	無	無	21
8	25.0	5.0	6.5	無	無	無	25
9	25.0	7.0	6.5	無	無	無	23
10	25.0	4.5	3.0	無	無	無	21
11	25.0	4.5	4.0	無	無	無	22
12	25.0	4.5	8.0	無	無	無	27
13	25.0	4.5	8.0	無	無	無	25
14	25.0	4.5	6.5	無	無	無	24
*15	10.0	4.5	6.5	無	無	有り	23

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

試料No. 15では、有機バインダーとしてエチルセルロースを用いた。

【0072】この表1から、本発明の誘電体ペーストを用いることにより、絶縁塗布膜の印刷時においてピンホールがなく、また、脱脂後の絶縁塗布膜にもクラックが

発生しないことが判る。また、本発明の誘電体ペーストでは、ポイドやクラック等の欠陥、凹部への膜形成不良がなく、印刷精度の良い、良好な絶縁膜が得られること

(8)

特開2001-243837

13

が判る。

【0073】一方、有機バインダとして、エテルセルロースをセラミック粉末100重量部に対して10重量部のものを用いた比較例では、焼成後の絶縁塗布膜に脱脂不良によるクラックが発生していた。

【0074】また、イソブチルメタクリレートと、セラミック粉末100重量部に対して9重量部含有する試料No. 1では、脱脂後の絶縁塗布膜にもクラックが発生した。また、イソブチルメタクリレートと、32重量部含有する試料No. 3では、絶縁塗布膜の印刷時にピンホールが発生した。

【0075】

【発明の効果】本発明の誘電体ペーストおよびセラミック回路基板の製法では、有機バインダがイソブチルメタクリレートと主成分とするとともに、前記有機バインダを、セラミック粉末100重量部に対して10～30重

14

量部含有することにより、絶縁塗布膜の強度および可撓性を向上でき、光硬化性樹脂を含有する積層成形体の脱パイ時の体積収縮による応力に耐えうることができ、これにより、脱脂時の絶縁膜のクラック、焼成後のクラックやボイドがなくなり、電気的絶縁性の信頼性を向上できる。

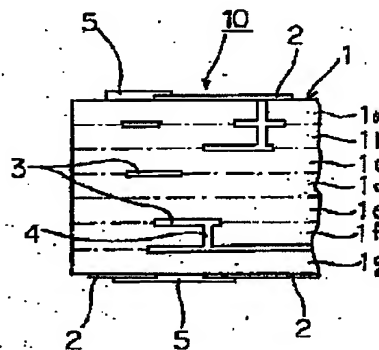
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の製法により得られたセラミック回路基板を示す断面図である。

【符号の説明】

1・・・基板（積層体）
2・・・表面導体
3・・・内部配線
4・・・ビアホール導体
5・・・絶縁膜
10・・・セラミック回路基板

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7
H05K 3/46

識別記号

F I
H05K 3/46
H01G 1/035

キーワード(参考)

Q
E

Fターム(参考) 4E351 AA07 BB03 BB09 BB23 BB24 40
BB31 CC11 CC22 DD42 DD48
DD52 EE02 EE11 GG01
5E001 AB03 AC09 AE00 AE03 AE04
AH01 AH09 AJ02 AZ01
5E346 AA13 CC21 DD07 EE02 FF45
HH11 HH22
5G303 AA05 AB01 AB20 BA07 CA01
CA09 CB03 CB06 CB17 CB32
CB35 CD07

1. A dielectric paste comprising a ceramic powder, an organic vehicle containing an organic binder and a surfactant, wherein the organic binder mainly consists of isobutyl methacrylate, and 10 to 30 parts by weight of the organic binder is contained in the paste relative to 100 parts by weight of the ceramic powder.

3. The dielectric paste according to claim 1 or 2, wherein a first surfactant and a second surfactant are contained as the surfactant, and the first surfactant is an organophosphate surfactant and the second surfactant is an ether nonionic surfactant.

5. A production method of a ceramic circuit board comprising calcining a molded circuit board having a molded laminate formed by laminating a plurality of molded insulation layers containing a photosensitive resin and a ceramic powder and an insulating coating film formed by applying the dielectric paste according to any one of claims 1 to 4 on the surface of the molded laminate and/or on a surface conductor formed on the surface of the molded laminate.

[0031]

The ceramic powder is desirably a powder mainly consisting of a perovskite-type composite oxide which contains at least an alkaline earth metal and Ti as metal elements. In the present invention, the concept of "ceramic powder" encompasses glass ceramic.

[0071]

[Table 1]

Sample No.	Content Part by weight			Defects in molded body		Defects in sintered body, Presence of voids and/or cracks	Thickness of insulating film (μm)
	Amount of binder	First surfactant	Second surfactant	Presence of pinholes in printing	Presence of cracks in degreasing		
*1	9.0	4.5	6.5	Absent	Present	Present	22
2	10.0	4.5	6.6	Absent	Absent	Absent	24
*3	32.0	4.5	6.5	Present	Absent	Present	23
4	30.0	4.5	6.5	Absent	Absent	Absent	25
5	27.0	4.5	6.5	Absent	Absent	Absent	22
6	25.0	2.0	6.5	Absent	Absent	Absent	20
7	25.0	3.0	6.5	Absent	Absent	Absent	21
8	25.0	5.0	6.5	Absent	Absent	Absent	23
9	25.0	7.0	6.5	Absent	Absent	Absent	23
10	25.0	4.5	3.0	Absent	Absent	Absent	21
11	25.0	4.5	4.0	Absent	Absent	Absent	22
12	25.0	4.5	8.0	Absent	Absent	Absent	27
13	25.0	4.5	9.0	Absent	Absent	Absent	25
14	25.0	4.5	6.5	Absent	Absent	Absent	24
*15	10.0	4.5	6.5	Absent	Absent	Present	23

"*" indicates that the sample is out of the scope of the present invention.

Ethyl cellulose was used as the organic binder in Sample No. 15.